

## 3d 遷移金属の APS スペクトル

小 西 亮 介\*・加 藤 益\*

(1976 年 5 月 31 日 受理)

### Appearance Potential Spectra of 3d Transition Metals

Ryōsuke KONISHI and Susumu KATO

(Received May 31, 1976)

Soft X-ray appearance potential spectrometer has been constructed for surface studies. We have observed L-shell appearance potential spectra of 3d transition metals by using the apparatus. The  $L_3$  binding energies were measured. Its values were compared to the values tabulated by Park and Houston and Bearden and Burr. The values obtained by APS result in every case are lower than the ones by ESCA.

The binding energy of Ni ( $L_{3,2}$ ) and NiO ( $L_{3,2}$ ) was obtained. It is concluded from the shape of the spectra that with Ni above the Fermi level 3d- and 4s-bands are superimposed whereas with NiO these are separated in energy.

The sampling depth of Cr- $L_3$  spectra has been measured by using the constructed film thickness meter.

The Fe film on the Cr substrate was evaporated. Cr- $L_3$  spectra could not be observed at about 70 Å.

#### 1. 緒 論

固体内の原子が励起状態から基底状態に減衰するとき Auger 電子及び特性 X 線を放出することによってエネルギーは保存される。その電子や X 線のエネルギーを分光することによって固体内部の情報を得ることができる。今日電子分光の発展は放出電子が静電場や磁場によって容易に操作できることにある。しかしながらこれらの分野に対する photon (X 線) に無関心なのはその escape depth が同じエネルギーの電子に対するよりも大きい値であるため表面物性をしらべる方法として不適當と考えられてきたとめと思われる。もし励起状態をつくるのに使用される電子のエネルギーが threshold 値近くまで減ずるなら sampling depth は電子の mean-free-path によって決定される。それ故 threshold 励

起の条件では X-ray technique の表面感度は本質的に同じレベルを含む電子分光に対するのと同様である。そのような測定は放出された X 線の self-absorption による歪もさけることができる。軟 X 線出現電圧分光法 (Appearance Potential Spectroscopy : 略して APS) はそのような表面分光法である。

1954年に篠田、鈴木、加藤<sup>1)</sup>は入射電子エネルギーの関数として total X-ray yield を電氣的に微分することによって bremsstrahlung background をおさえることが可能であるということを示した。そして 1970年に Park, Houston, Schreiner<sup>2)</sup>は Auger 電子分光法等でもちいられている potential modulation technique を使用し excitation threshold を検出した。その後 APS は固体表面の成分や電子構造の研究に対して重要な

\* 電子工学科

技術として確立された。この方法は一般的には 2 KeV 以下の領域にある検出し得るレベルを容易に見いだすことができる。我々は軟 X 線出現電圧分光法を固体表面物性の研究に応用することを目的として変調法による装置を試作し実験的に測定条件を決定し若干の実験例を報告してきた。ここでは A P S 法によって得られた 3d 遷移金属 (Fe, Cr, V, Ni, Ti, Mn) の L-スペクトルの結果について報告する。

2. 試料作製

測定を行なった 3d 遷移金属のバルク試料はまずあらさを次順に小さくしてエメリーペーパーで徐々に仕上げ最後に電解研磨を行ない純水とアルコールで洗った後素早く真空容器に入れて真空にひく。

試料の処理において各試料に対し電解液の組成と電流-電圧特性が異なっているためきれいな鏡面に仕上げることは意外に難しい問題になってくる。各試料を鏡面に仕上げるための電解液と電解条件について Table 1 に示している。なお V と Mn については適当な電解液が見いだせなかったため電解研磨は行っていない。

装置の主要部は試料ホルダー、熱電子を供給するフィラメント、信号検出部のフォトカソードとコレクター、そして試料表面をイオン衝撃するためのイオン銃からなっている。装置全体の構成を Fig. 1 に示す。試料の表面状態を清純に保つために約  $2 \times 10^{-9}$  torr. の真空中にセットし Ar<sup>+</sup> 衝撃とアニーリングを繰り返しながら測

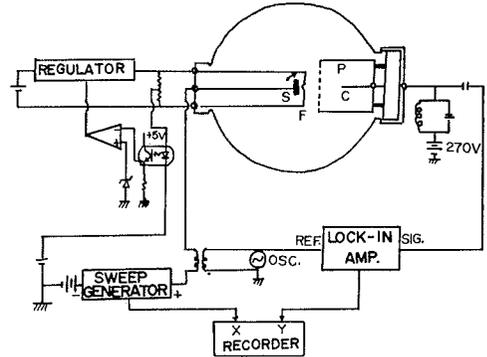


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus.

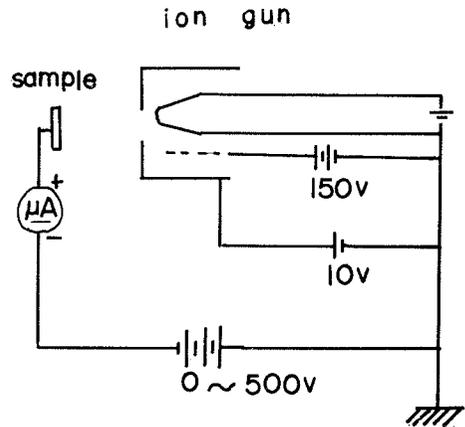


Fig. 2 Electronic system of ion gun.

Table 1

研 磨 流		研 磨 条 件	
Fe	りん酸 1000cc	電 流 1 A	電極間距離 5cm
	シュウ酸 40 g	時 間 2分	試 料 10x10mm
	ゼラチン 3.0 g	液 温 室温	陰極材料 ステンレス板
Cr	りん酸 1000cc	電 流 1.6 A	電極間距離 5cm
	無水クロム酸 25 g	時 間 1 30	試 料 10x10mm
	硫 酸 100cc	液 温 50°C	陰極材料 ステンレス板
Ni	りん酸 100cc	電 流 1.8 A	電極間距離 5cm
	無水クロム酸 25 g	時 間 1分	試 料 5mm <sup>2</sup>
		液 温 50~60°C	陰極材料 ステンレス板
Ti	過塩素酸 60cc	電 流 0.3 A	電極間距離 2.7cm
	n-ブチルアルコール 350cc	時 間 2分	試 料 10x10mm
	メチルアルコール 590cc	液 温 室温	陰極材料 ステンレス板

定を行なった。試料表面のスパッタリングは試作したイオン銃でなされた。導入ガス (Ar) をイオン化するための電子を供給するフィラメント, 生成された電子を集める電子コレクター, そしてイオンが試料表面に集中するようにわずかに正にバイアスされたウエネルト円筒から成っている。その概略図と試料表面をイオン衝撃する場合の配線図を Fig. 2 に示す。アニーリングはフィラメントからの電子衝撃によって行なわれた。アニーリング温度は白金-白金-ロジウム熱電対で測定しその温度は約 600°C である。スイープ電源は試作したもので, スイープ速度は 0.1V/sec. ~ 2V/sec. まで可変できる。この両端の出力電圧を標準抵抗で構成された分圧器で分圧し X-Y レコーダーの X 軸とし, また Y 軸はロック・イン・アンプの出力端と接続した。また測定中のエミッション電流の変動を防ぐためにエミッション電流コントローラを試作し使用した。

### 3. 3d 遷移金属の APS スペクトル

#### 3-1 スペクトルの分離

Fig. 3 に 3d 遷移金属の L-スペクトルを示す。 $L_3$ ,  $L_2$  スペクトルの分離はもしこれら 2つのスペクトルの形状が相似であり相対的な大きさのみ異なっている

と仮定するなら可能である。すなわち

$$L_{3,2}(E) = L_3(E) + L_3(E-\Delta E)/\alpha \quad (1)$$

と書ける。ここで  $\alpha$  は  $L_3$  と  $L_2$  の相対的な強度比であり  $\Delta E$  は Spin-orbit-splitting である。しかしながら実際には  $L_3$  に比べて  $L_2$  の拡がりには  $L_3 - L_2$  Coster-Kronig 遷移の life-time 効果から生ずるがこの効果は 3d 遷移金属に対しては小さいと思われる。計算は Fig. 4 に示す様な方法で行ない  $\alpha$  と  $\Delta E$  を決定した。また  $L_1$  ピークは相対的に弱く  $L_3$  と  $L_2$  に比べてひろがっている。

#### 3-2 結合エネルギー

結合エネルギーとしてフェルミ・レベル以上の状態まで与えられたレベルから電子を励起するのに要求される最小エネルギーをとる。threshold エネルギーにフィラメントの仕事関数および変調振幅の  $1/2$  を加える必要がある。放出された電子の平均熱エネルギーの拡がりは変調振幅以下で大部分 threshold のまらめ誤差のなかに入る。この方法で決定された結合エネルギーは Table 2 に与えられている。得られた結果は ESCA によって Bearden と Burr が与えた値よりも低い<sup>3)</sup>。これは

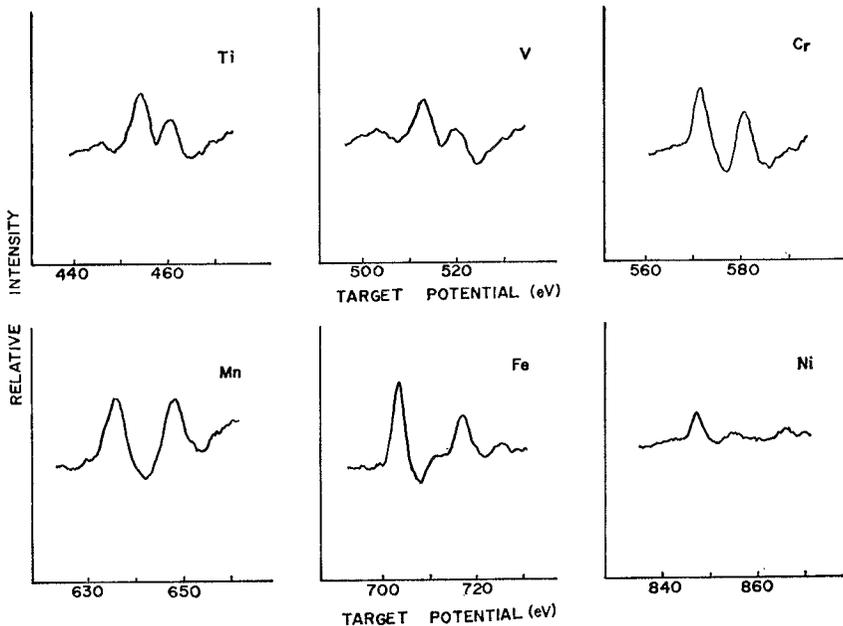


Fig. 3 Appearance potential spectra of 3d transition metals.

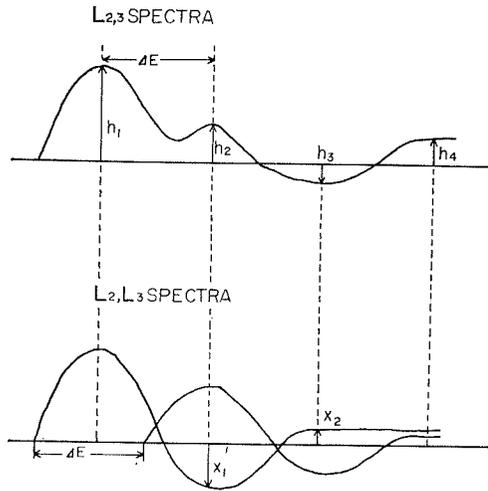


Fig. 4 Separation of  $L_3$  spectrum from appearance potential spectra.

Webb と Williams<sup>4)</sup> が議論しているように ESCA と APS スペクトルの関連を検討することは APS データを説明するのに有力な根拠を与えるものと思われる。また同時に Park と Houston<sup>5)</sup> の APS による測定値も示す。

$L_3$  と  $L_2$  スペクトルの相対的強度は統計的の重み  $2j+1$  によって与えられると予期される。これは  $L_3/L_2 = 2$  となるはずである。しかし Fig. 3 のスペクトルからは一般的にその場合でない。この統計的の重みからの偏りは励起確率の異常か 2p ホールの放射減衰に対する j 選択則の異常を意味する。例えば Auger の場合 Cr に対する  $L_3/L_2$  はほとんど 2 と見いだされる<sup>6)</sup>。この場合 Cr に対して  $2p_{1/2}$  ホールは  $2p_{3/2}$  ホールより大きい確率で放射遷移に対して減衰していると思われる。

Table 2

	$L_3$			$L_2$		
	Park and Houston	This work	Bearden and Burr	Park and Houston	This work	Bearden and Burr
Ti	453.4±0.5	452.7±0.7	455.5±0.4	459.3±0.5		461.5±0.4
V	512.6±0.5	512.4±1.4	512.9±0.3	520.0±0.5	520.0±1.4	520.5±0.3
Cr	574.0±0.5	573.9±1.4	574.5±0.3	582.7±0.5	583.9±1.4	583.7±0.3
Mn	638.5±0.5	636.6±0.7	640.3±0.4	649.1±0.5	647.2±0.7	651.4±0.4
Fe	706.3±0.5	705.5±0.7	708.1±0.9	719.3±0.5	718.9±0.7	721.1±0.9
Ni	850.9±0.5	848.4±0.7	854.7±0.4	868.2±0.5	866.7±0.7	871.9±0.4

3-3 バンドモデル

簡単な一電子モデルにおいて振動子強度が一定であると仮定すると励起確率は初期状態と終状態の密度の積に比例する。初期状態は空になるであろうと仮定されるコアレベルである。一方終状態は2つの電子（入射電子と励起電子）に対して全ての可能な位置を考慮しなければならない。2つの電子に対する終状態の密度は1電子に対する空の状態密度  $N(E)$  の self-convolution によって与えられる。

励起コアレベルの幅  $h/\tau$  を考慮すると（ここでは  $\tau$  はコアホールの lifetime), threshold 以上の遷移確率は

$$T(E) = \int_0^E \int_0^{E'} N(E'') N(E' - E'') dE'' \times N_c (E + E_B - E') dE' \quad \dots(2)$$

で与えられる。

ここで  $N_c$  は励起コアレベルの状態密度関数である。もしコアホールの lifetime が十分長いなら  $\delta$  関数によって  $N_c(E)$  を与えることができる。

$$N_c(E) = n_c \delta(E - E_B) \quad (3)$$

その場合の遷移確率は

$$T(E) = n_0 \int_c^E N(E') N(E - E') dE' \quad (4)$$

となる。故に十分長い life-time でコアレベルを励起するというに限る場合励起確率はフェルミ・レベル以上の状態密度の self-convolution に比例する。遷移金属に対するこの関数の定性的考えは Fig. 5 に与えられている。Fig. 5 (a) は 3d 遷移金属の状態密度をあらわしている。非常に図式的であるけれども普通これらの材料による特性を含んでいる。ブロードな自由電子に

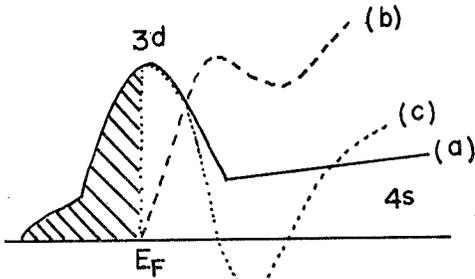


Fig. 5 Simplified density of states representation for 3d transition metal.

近い4sバンド上に重畳したシャープな3dバンドにその特徴がある。簡単なモデルではバンドの型は固定して考え、フェルミ・レベルの位置のみが漸次原子番号Zの増加とともに満されていくにつれて変化する。(b)は上式(4)に対応する。しかしながらAPSテクニックにおいて観察されるスペクトルは(c)に対応するものである。この非常に簡単なモデルから3d遷移金属の与えられたコーレレベルのAPSスペクトルは正のthresholdピークを示す。その幅は近似的に満されていない3dバンド幅に等しい。それに続くnegative dipは4s状態の相対的分布を反映している。

3-4 Ni および NiO のAPSスペクトル

Ar<sup>+</sup> 衝撃とアニーリング (約 600°C) を繰り返し行

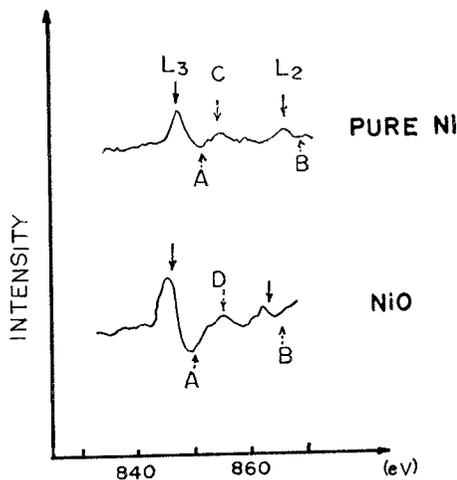
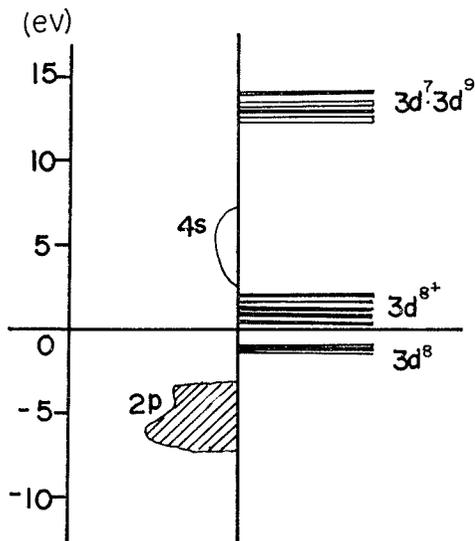


Fig. 6 Appearance potential spectra of Ni ( $L_{3,2}$ ) and NiO ( $L_{3,2}$ ).

なった後に得られた  $L_{3,2}$  スペクトルを Fig. 6 に示す。NiO の  $L_3$  threshold は Ni よりも約 0.4eV 高エネルギー側へシフトしていることがわかる。Ni の場合  $L_3$  スペクトルは正のピークに対して負の dip が非常に小さく、これに反して NiO の  $L_3$  スペクトルは正のピークに対して負の dip が非常に大きくなっている (点線矢印A)。 $L_2$  スペクトルについても同様に、NiO のほうが正のピークに対して負の dip が大きくなっていることがわかる。(点線矢印B)。更に Ni のスペクトルに見られたサテライトピークCは NiO からのスペクトルには全く見られず、それに代って新しいサテライトピークDが 858eV 付近に出現してきた。 $L_3$  ピークとサテライトDとの間のエネルギー差は約 10.2eV である。結合エネルギーは (3-3-2) で述べた補正を行った結果 Ni の  $L_3$  は 848.4eV である。Adler と Feinleib<sup>7)</sup> によって得られた NiO のフェルミ準位付近の電子の状態密度を Fig. 6 に示す。図の左側の状態は普通の一電子モデルで示され、右側は quasi-particle の状態で示されている。Ni はフェルミ準位付近での状態密度は 3d バンドと 4s バンドが重なり合った状態であるが酸化されて NiO になると 3d バンドと 4s バンドが分離し、更に  $3d^8 \cdot 3d^9$  で示されている状態は  $3d^8$  状態から  $Ni^{2+}$  への電子の励起エネルギーに対応している。

dバンドとsバンドが重なった場合のAPSスペクトルの形状について Park と Houston によって詳細に報告されている<sup>5)</sup>。その場合のAPSスペクトルは非対称、すなわち正のピークに対して負の dip が小さくなる。その特徴は Ni から得られたスペクトルによく観察できる。それに反して NiO からのスペクトルは実際負の dip が非常に深くなっている。このことは Fig. 7 で示したように事実 NiO は 3d バンドと 4s バンドが分離しているということを実証している。

Ni と NiO のスペクトルに観察されたサテライトピークの原因はあまりよく知られていない。グラファイトや酸化物の酸素のKスペクトルに見られるように single-particle かあるいは conduction 電子のプラズモン励起と内殻ホールの相互作用によるスペクトル形状の異常はAPSにおいて観察されているが、Ni におけるサテライトピークと  $L_3$  ピークとのエネルギー差は Ni の surface プラズモンあるいは bulk プラズモンの励起エネルギーとは一致しない。Ertl と Wandelt<sup>8)</sup> は



NiO  
Fig. 7 Band structures of NiO.

NiO で観察されたサテライトピークDはNiの2p電子が直接 $3d^7 \cdot 3d^9$ で示される状態へ遷移するためか、あるいはごく普通のフェルミ・準位への内殻電子の励起に加えて $d^8 \rightarrow d^7 \cdot d^9$ を含む多重励起のためには生ずるのではないかと報告している。Niに見られるサテライトピークCはNiOになると見られなくなることから酸化される前に3dバンドに重なっていた4sバンドが寄与しているのではないと思われる。

#### 4. APS スペクトルの sampling depth の測定

APSによる“sampling depth”を求める方法として下地試料の上に徐々に金属を蒸着してAPSによる下地試料のピークが得られなくなる膜厚を求めその時の膜厚をAPSスペクトルの“sampling depth”と考えることにする。

蒸着は0.5mmφのタングステン線2本をより合わせてバスケットをつくりその中へ鉄線を入れて行った。Fig. 8に示すように試料と水晶ヘッドを蒸着源から同じ距離のところにセットし、かつ試料と水晶ヘッドはできるだけ近づけてセッティングしなければならない。蒸着源と水晶ヘッドは幾何学的設計から150mm以上離すのがbetterであるがスペースの関係で約110mm程度しか離せなかった。

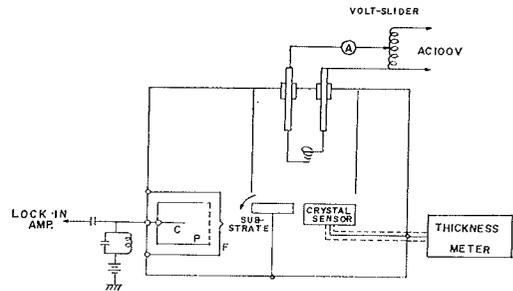


Fig. 8 Evaporation system.

下地試料として3d 遷移金属のCrを、また蒸着する金属としてFeを使用した。蒸着される試料は回転ホルダーで90°回転してAPS検出器の方向へ向け測定を行なった。そのとき下地試料のCrの $L_{3,2}$ スペクトルと蒸着物Feの $L_{3,2}$ スペクトルを記録する。そして下地試料からのスペクトルが検出されなくなるまで蒸着をくり返す。膜厚測定に際して、水晶ヘッドが十分冷却してから測定を行なわなければならない。得られたAPSスペクトルをFig. 9にその膜厚との関係をFig. 10に示す。ピークの高さはthresholdを基準にして決めたものでCrについては蒸着前の $L_3$ ピーク値でnormalizeしてありFeについては $L_3$ ピークの強度が最大の値でnormalizeしている。Fig. 11からわかるように下地試料のCrの $L_3$ ピークは約70Å付近で検出できなくなる。それ故Cr- $L_3$  (573.9 eV)のsampling depthは70Åということになる。ここで“sampling depth”は入射電子の進入深さか特性X線の脱出深さなのかは入射電子と特性X線の固体内でのmean-free-pathの大きさに依存している。一般には電子よりもX線のmean-free-pathの方が大きい。いずれにせよAPSの測定の対象となる深さはこのような方法でしらべることができる。ここで測定したCr- $L_3$  (573.9 eV)の“sampling depth”の値は膜厚計の精度とか蒸着膜の拡散・脱離現象によって影響をうける。膜厚計の精度については装置の周波数変化が最大120Hz/3時間となり膜厚に換算すれば19Å/3時間でこれは70Åの値に対しては27%の誤差となりかなり大きい。今回は測定に3時間要しており測定時間を短縮することと蒸着用水晶ヘッドの冷却を行うことによって改善されると思われる。なお蒸着表面をAPSスペクトルで検出するときFeが真空中に脱離、又は内部に拡散

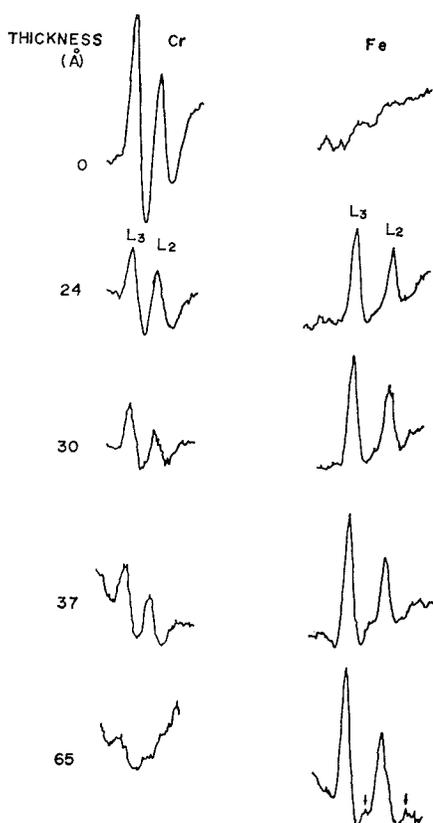


Fig. 9 Appearance potential spectra of Cr ( $L_{3,2}$ ) and Fe ( $L_{3,2}$ ).

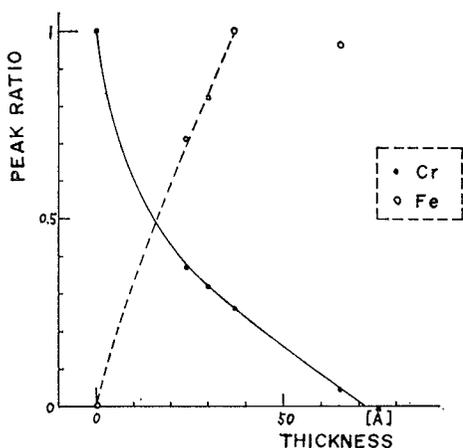


Fig. 10 Peak ratio versus Fe film thickness.

するなどの影響については考察していないので正確な値とは言えない。

### 5. ま と め

1. 3d 遷移金属 (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni) の A P S スペクトルから  $L_{3,2}$  結合エネルギーを決定した。それらの値はいずれも ESCA で得られた値より小さい。3d 遷移金属に特徴的な空の状態密度に関するスペクトルが得られる。

2. Ni と NiO の  $L_{3,2}$  A P S スペクトルにおいて Ni の場合  $L_{3,2}$  スペクトルの負の dip のすぐあとにサテライトピークが観察されるが, NiO のスペクトルからは見られず, それに代って新しいサテライトピークが 858eV 付近に現われる。NiO のサテライトピークは Ni の 2p 電子が直接  $3d^7 \cdot 3d^9$  状態へ遷移するためかあるいはごく普通の Fermi level への内殻電子の励起に加えて  $d^8 \rightarrow d^7 \cdot d^9$  を含む多重励起のために生ずるものと考えられる。また NiO の電子構造は 3d バンドと 4s バンドが分離した状態にあるが, このことは A P S の  $L_{3,2}$  スペクトルの形状に端的に反映され, NiO の場合, Ni に比べて  $L_{3,2}$  スペクトルの負の dip の強度比が非常に増大する。Ni に対して NiO は  $L_{3,2}$  結合エネルギーにおいて約 0.4eV 高エネルギー側へシフトする。

3. 試作した膜厚計を使用して A P S の Cr- $L_{3,2}$  スペクトル (573.9eV) の “sampling depth” を測定した。その場合下地試料として Cr をもちい, それに Fe を蒸着していく。約で 70Å Cr- $L_{3,2}$  スペクトルは観察されなくなり Cr- $L_{3,2}$  スペクトルの sampling depth は約 70Å と決定される。測定誤差は最大 120Hz/3 時間であり 19Å となる。これは 27% の誤差になり sampling depth は 50~90Å となる。

### Appendix 水晶式膜厚計の試作

#### 1. 動作原理

水晶の振動には種々の型式のものがあるが, ここで試作した膜厚計に使用している水晶は厚みすべり振動を行っている基本発振周波数が 6 MHz の水晶板である。この水晶の基本発振周波数を  $f$  とすれば

$$f = V/2t_0 = N/t_0 \tag{1}$$

$V$  : 定常波の伝播速度

$t_0$  : 振動子の厚さ

$N$  : 周波数定数

純粋の厚みすべり振動では、共振周波数は振動の表面にごく近い層の質量によって左右され、その弾性定数に無関係である。従ってある範囲内では水晶振動子の平面上に形成された蒸着膜により、水晶の質量に対応した値、即ち見掛上の水晶振動子の厚さ  $t_\theta$  の変化に基づく周波数の変化が現われる。(1)式より微分形

$$df \cdot t_\theta + f \cdot dt_\theta = 0 \quad (2)$$

$$df = - \frac{dt_\theta}{t_\theta} f = - \frac{dt_\theta}{N} f^2 \quad (3)$$

いま水晶の密度を  $P_\theta$ 、水晶振動子に蒸着された膜の密度を  $P$  厚さを  $dt$  とすれば

$$dt_\theta \cdot P_\theta = dt \cdot P \quad (4)$$

$$(3), (4)より \quad df = - \frac{P}{P_\theta} \cdot \frac{f^2}{N} dt \quad (5)$$

なる関係が得られる。すなわち周波数の変化  $df$  は膜厚の変化  $dt$  に直線的に比例する。

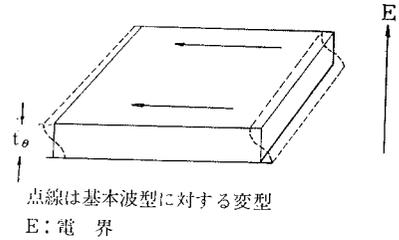
この水晶板を設置した水晶ヘッドを用いた主発振器を基本発振周波数  $f_{X0}$  で発振させる。一方局部発振器の周波数  $f_S$  を主発振周波数  $f_{X0}$  と等しい値  $f_{S0}$  にセットし蒸着を始めると膜厚に比例した周波数変化が主発振周波数に生ずる。従ってこの2つの周波数を混合して低域フィルターを通すことによって

$$df = f_{S0} - f_X \quad (6)$$

なるビート周波数が得られるこの周波数を測定することによって(5)式より蒸着膜の厚さ  $dt$  を知ることができる。周波数の測定は周波数カウンターで行う。それを膜厚に換算すればよい。その場合ビート周波数をメーターで指示したり、ペンレコーダで記録できるようにする。その方法は Fig. A1 に示すようにビート周波数  $df$  の正弦波をシュミット回路に入れて波形整形する。その出力を微分整形して単安定マルチバイブレータを駆動するトリガパルスを得る。単安定マルチバイブレータの出力はビート周波数に等しい周波数  $df$  をもつ一定の振幅、一定パルス幅の方形波である。この方形波でメータを駆動することによってメータには方形波の実効値が指示される。この実効値は  $df$  に比例した値であるので膜厚にも比例している。

2. 回路説明

この装置の構成は主発振回路 ( $f_X$  XTALOSC), 局



厚みすべり振動

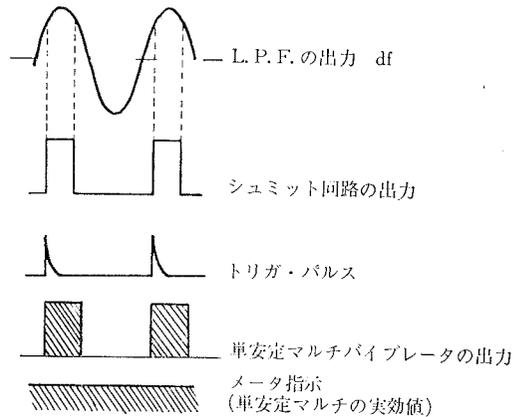


Fig. A1 Mechanism of thickness meter.

発振回路 ( $f_{s1}$  XTALOSC,  $f_{2s}$  LCOSC,  $1_{s1}$  MIXER, B. P. F.) よりなりそのブロックダイアグラムを Fig. A2 に示す。膜厚測定には周波数カウンターを使用するならば、主発振回路だけあれば十分であり、発振回路はこの装置の心臓部である。この装置は主に日本電気株式会社 の EVM-30 水晶式膜厚計を基にしている。

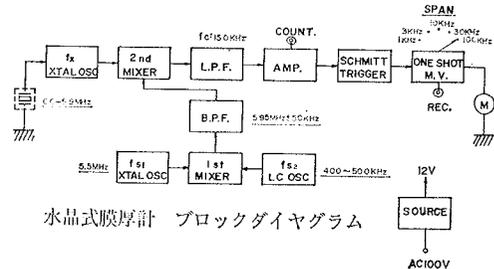


Fig. A2 Block diagram of thickness meter.

2-1  $f_x$  XTAL OSC

蒸着される水晶板とともに水晶発振回路をなし、6 MHz~5.9MHz を発振する。発振回路はコルピッツ型であり共振回路のコンデンサはスチコンをもちいている。水晶ヘッドへの水晶板、リード線の取りつけ方により回路の接触抵抗が大きくなると発振が停止することがある。そのため真空中にセットする前に発振レベルをチェックしておく必要がある。この発振回路の出力を倍電圧整流してその出力を膜厚表示用メータで表わしている。

2-2  $f_{s2}$  LC OSC

この回路は 400KHz~500KHz を発振する LC 発振回路である。回路型式はクラップ回路であり、L として 1mH のピーキングコイルをまたトリマ・コンデンサとバリコン以外は全てスチコンを使用している。蒸着膜がついていない時のゼロ・ビート操作はこの回路のバリコンで行なう。

2-3  $1_{st}$  MIXER, B.P.F.

$f_{s1}$  と  $f_{s2}$  の周波数を混合して  $(f_{s1} + f_{s2})$  の周波数だけを取り出す回路である。MIXER では  $f_{s1}$ ,  $f_{s2}$  共ベース注入されている。 $f_{s1}$  は直接ベースへ注入されているが、 $f_{s2}$  は Fig. A3 のようにバイアス抵抗を 30K $\Omega$  と 20K $\Omega$  に分割してその分割点へ注入されている。B.P.F. は 2 段の LC 並列共振回路を用いた帯域フィルタである。この B.P.F. の Q をごく大まかに測定した値は約 40 であった。この特性より  $f_{s1}$  成分は -22dB 以下であり  $(f_{s1} + 2f_{s2})$  成分は -16dB 以下であった。

2-4 2nd MIXER, L.P.F., AMP.

$f_x$  と  $(f_{s1} + f_{s2})$  の周波数を混合し  $(f_{s1} + f_{s2}) - f_x$  の周波数を取り出して増幅する回路である。(Fig. A4) 2nd MIXER では  $f_x$  はベース注入されており MIXER 段で増幅された後、コレクタ注入されている。その後 L.P.F. を通して  $(f_{s1} + f_{s2}) - f_x$  成分が得られる。この L.P.F. の遮断周波数は次段の AMP. 段も含めて測定した約 180KHz であった。この AMP. 段のトランジスタのコレクタよりカウンタ用の端子が出ており、ビート周波数を測定することができる。

2-5 MULTI-VIBRATOR

シュミット回路で波形整形し負のトリガ・パルスを取り出し、このパルスで次段の単安定マルチバイブレータをトリガしている。単安定マルチバイブレータの出力と

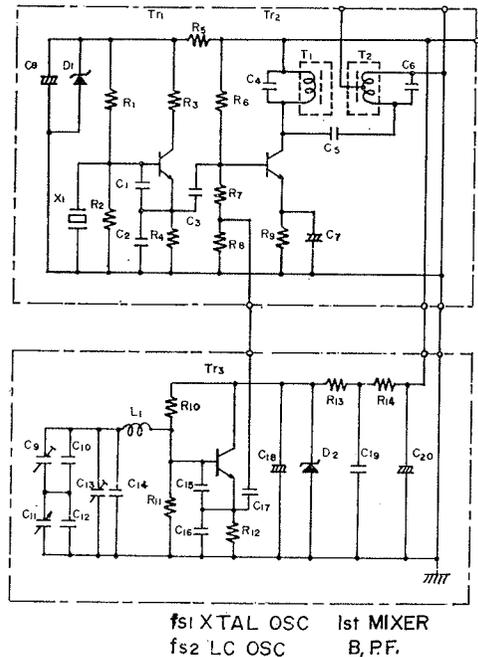


Fig. A3 Electronic circuit :  $f_{s1}$  XTAL OSC,  $f_{s2}$  LC OSC and 1<sup>st</sup> MIXER B.P.F.

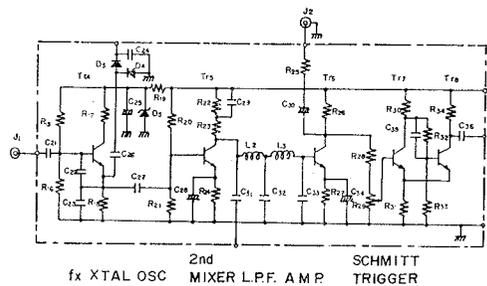


Fig. A4 Electronic circuit :  $f_x$  XTAL OSC and MIXER.

して、一定幅の方形波が得られる。この波形をバッファ・アンプに通して、膜厚表示用メータとペンレコーダを駆動するようにしてある。単安定マルチバイブレータの回路はパルス幅を 5 段階に切り換えられ、メータがフルスケールの場合の周波数は 1 KHz, 3 KHz, 10KHz, 30KHz, 100KHz である。またレコーダ用端子の出力は 10mV に設定してある。メータは 100 $\mu$ A の感度である。Fig. A5 に示すように  $T_{9r}$  が OFF のとき  $C_{42}$

に電源電圧に近い電圧まで充電され、 $T_{19}$  が ON になった瞬間、 $C_{42}$  の電圧が  $T_{10r}$  のベース・エミッタ間に逆バイアスがかかり B-E Junction を破壊する恐れがある。 $T_{10}$  には 2SC269 を使用しておりこのトランジスタのベース・エミッタ間逆方向最大電圧は 5V なので電源電圧をツェナー・ダイオード RD 6 A で約 6V におとしている。

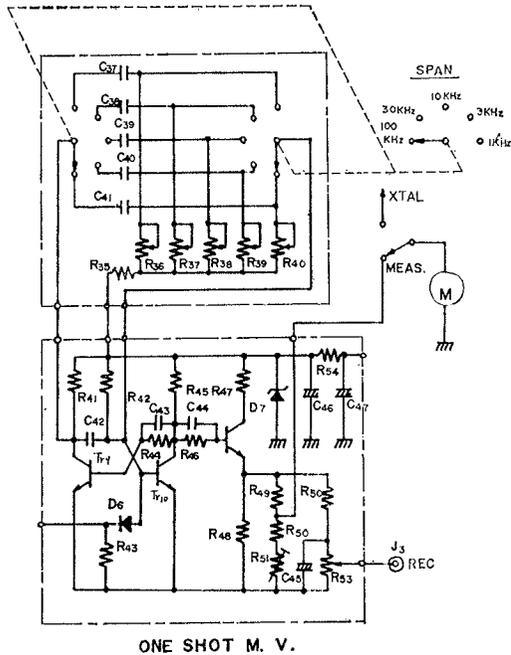


Fig. A5 Electronic circuit : One shot multi-vibrator.

2-6 SOURCE

電源回路には東芝の TA7084AM というボルテージ・レギュレータを使用して安定化している。出力電圧は 12V で、各発振回路はツェナーダイオード RD 9 A で 9V に下げ、さらに安定化している。

3. 精度の検討

3-1 水晶板

この膜厚計は原理の項でも述べたように発振周波数の変化が蒸着膜の厚さに比例することを利用したものである。しかしこの比例関係が成立するのはある限られた範囲であり 1% 以内の誤差で直線性が成りたつのは

$$\frac{df_{max}}{f} \leq 10^{-2}$$

の範囲である。ここで  $f = 6 \text{ MHz}$

の水晶板を使用しているので  $df_{max} = 60 \text{ KHz}$  となる。この装置では最大測定範囲を 100KHz までにしてありその誤差は 100KHz で 3% 以下となる。また水晶はその発振周波数が温度に依存しており、蒸着の前で温度差があればそれが直接誤差として現われる。Fig. A6 は水晶板の温度に対する周波数変化を測定したものである。これは水晶ヘッドのみを恒温槽に入れて測定した。この図より仮りに蒸着前の温度が 25°C 付近であり蒸着後の温度が 80°C 以下であるならば最大約 -100Hz の誤差を生ずる。これは Fe を蒸着する場合、約 16Å に相当する。膜厚測定は十分冷却してから行なわなければならない。

3-2  $f_X$  XTAL OSC

この回路の時間に対する周波数変化は 2 時間の測定の結果、最大 16Hz であった。但し測定中の周囲温度の変化は約 0.2°C であった。基本周波数は 6 MHz であるので、この回路の周波数変化は 2.7ppm である。

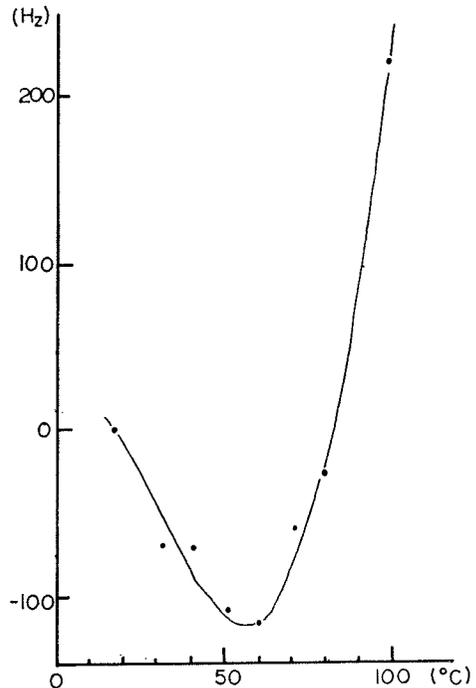


Fig. A6 Changes of frequency versus temperature of crystal plate.

## 3-3 VFO

この発振回路の安定度は主発振回路の安定度と共にこの装置の性能を左右する部分である。この回路の安定度をよくするため、その一部を XTAL OSC にしている。この XTAL OSC の時間に対する周波数変動は、

- 3 Hz/0.5hr.
- 4 Hz/1 hr.
- 4 ~ 5 Hz/2 hr.

であった。測定中の周囲温度変化は  $0.4^{\circ}\text{C}$  である。また温度による周波数変動は  $20^{\circ}\text{C} \sim 33^{\circ}\text{C}$  で

$$-7.5\text{Hz}/^{\circ}\text{C}$$

であった。次に LC OSC の時間に対する周波数変動は

- 15Hz/0.5hr.
- 27Hz/1 hr.
- 44Hz/2 hr.

但し測定中の周囲温度変化は  $0.7^{\circ}\text{C}$  であった。また温度に対する周波数変動は  $23^{\circ}\text{C} \sim 31^{\circ}\text{C}$  で

$$\text{約 } 9.3\text{Hz}/^{\circ}\text{C}$$

である。この回路の発振周波数を 450KHz とすれば周波数変動は 60ppm/hr. 20ppm/  $^{\circ}\text{C}$  となる。

この両方の回路を合成した VFO 全体の時間に対する周波数変動は

- 21Hz/0.5hr.
- 39Hz/1 hr.
- 58Hz/2 hr.

であり、測定中の周囲温度変化は  $1.8^{\circ}\text{C}$  であった。この場合 39Hz/hr. は

$$6.6\text{ppm/hr.}$$

である。XTAL OSC の安定度は 0.73ppm/hr. であ

るので LCOSC の変動がいかに影響しているかがわかる。

## 3-4 ビート周波数

実際の膜厚測定はビート周波数をカウントすることによって行なわれるのでこの周波数変動を知る必要がある。測定の結果、周波数変動は  $\pm 20\text{Hz}/0.5\text{hr.}$  となる。これは Fe を蒸着する場合  $\pm 6.2\text{\AA}/\text{hr.}$  に相当する。従って膜厚を測定する場合、蒸着後の水晶板の温度が十分下がりそれによる誤差が無視出来るならば測定誤差は、装置の安定度  $\pm 40\text{Hz}/\text{hr.}$  と水晶板の直線性の誤差 1% (ビート周波数 60KHz まで) を考慮すればよい。例えば Fe を蒸着する場合、100Å の膜を蒸着し測定に 1時間要するならば  $\pm 7.2\%$  の誤差である。また 1000Å の膜を蒸着すれば  $\pm 1.62\%$  の誤差になる。

## References

- 1) G. Shinoda, T. Suzuki and S. Kato : Phys. Rev., **95** (1954) 380.
- 2) R. L. Park, J. E. Houston and D. G. Schreiner : Rev. Sci. Instr., **41** (1970) 1810.
- 3) J. A. Bearden and A. F. Burr : Rev. Mod. Phys., **39** (1967) 125.
- 4) C. Webb and P. M. Williams : Phys. Rev. Letters **33** (1974) 824.
- 5) R. L. Park and J. E. Houston : Phys. Rev. **B6** (1972) 1073.
- 6) J. E. Houston and R. L. Park : Phys. Rev. **B5** (1972) 3808.
- 7) D. Alder and J. Feinleib : Phys. Rev. **B2** (1970) 3112.
- 8) G. Ertl and K. Wandelt : Surface Sci. **50** (1975) 479.